



JPW

Docket No.: 50024-027

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
Masaharu ITAYA, et al.
Serial No.: 10/807,148
Filed: March 24, 2004

: Customer Number: 20277
:
: Confirmation Number: 3704
:
: Group Art Unit: 1745
:
: Examiner:

For: POSITIVE ELECTRODE, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD
OF MANUFACTURING THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No.2003-085138, filed on March 26, 2003.
Japanese Patent Application No.2003-089077 filed on March 27, 2003.
Japanese Patent Application No.2003-405837 filed December 4, 2003.
Japanese Patent Application No.2004-073577 filed March 15, 2004.

Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT WILL & EMERY LLP

Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:blg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: July 1, 2004

10/807,148
Masaharu, Itaya, et al
July 1, 2004

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

McDermott Will & Emery LLP

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 1 3 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 1 3 8]

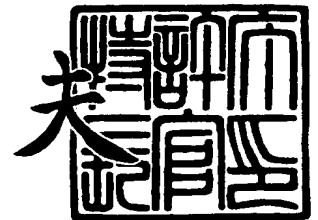
出 願 人
Applicant(s): 三洋電機株式会社



2 0 0 4 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 8 2 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 NPX1030012
【提出日】 平成15年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 三宅 雅秀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 藤本 正久

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098305

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 祥人

【電話番号】 06-6330-5625

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 032920

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006012

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極、非水電解質二次電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水電解質に硫黄単体を含む電極を浸漬させた状態で減圧処理することにより非水電解質を電極に含浸させることを特徴とする正極の製造方法。

【請求項 2】 前記減圧処理時の圧力が 28000 Pa 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の正極の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の製造方法により製造されたことを特徴とする正極。

【請求項 4】 非水電解質に硫黄単体を含む電極を浸漬させた状態で減圧処理することにより正極を作製することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 記載の正極と、
負極と、
融点が 60℃以下の室温溶融塩を含む非水電解質とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記室温溶融塩は、第 4 級アンモニウム塩を含むことを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記第 4 級アンモニウム塩は、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-

N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミドおよびトリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミドよりなる群から選択された少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 前記非水電解質は、環状エーテル、鎖状エーテルおよびフッ素化されたカーボネートよりなる群から選択される1種以上の溶媒を含むことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記環状エーテルは、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオールおよびクラウンエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含み、鎖状エーテルは、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含み、フッ素化されたカーボネートは、トリフルオロプロピレンカーボネートおよびフルオロエチルカーボネートよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 前記正極に導電剤が添加されたことを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 前記負極は、炭素材料またはケイ素材料を含むことを特徴

とする請求項 5 ～ 10 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極およびそれを備えた非水電解質二次電池ならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、高エネルギー密度を有する二次電池として、非水電解質を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が利用されている。

【0003】

そして、このような非水電解質二次電池として、従来においては、一般に正極に LiCoO_2 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いるとともに、負極にリチウム金属、リチウム合金、リチウムの吸蔵および放出が可能な炭素材料等を用い、非水電解質として、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒に LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたものが使用されている。

【0004】

また、近年においては、このような非水電解質二次電池が様々な携帯用機器の電源等として使用されるようになり、さらに高いエネルギー密度の非水電解質二次電池が要望されている。

【0005】

しかし、従来の非水電解質二次電池において、その正極に使用されている LiCoO_2 等のリチウム遷移金属複合酸化物は重量が大きく、反応電子数も少ないため、単位重量当たりの容量を十分に高めることが困難であった。

【0006】

また、従来においては、理論容量が大きな正極材料として硫黄が知られていたが、正極に硫黄単体を用いた場合、リチウムと可逆的に反応させるためには非常

に高い温度にしなければならず、一般の非水電解質二次電池として利用することはできなかった。

【0007】

近年においては、高容量で高エネルギー密度が得られる正極材料として、DMcT（2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール）等の有機ジスルフィド化合物を用いることが提案されたが、このような有機ジスルフィド化合物は、60℃以上の高温でしかリチウムと可逆的に反応せず、一般の非水電解質二次電池として利用することが困難であった。

【0008】

さらに、近年においては、上記のDMcT等の有機ジスルフィド化合物をポリアニリン等の導電性高分子と複合させた正極材料を用いて、常温で充放電反応が行えるようにしたものが提案されている（特許文献1または2参照）。

【0009】

【特許文献1】

特開平4-267073号公報

【特許文献2】

特開平8-115724号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記のように正極材料に有機ジスルフィド化合物を用いた場合、充放電反応に関与する部分はジスルフィド結合の部分であり、それ以外の炭素および水素の部分は反応に寄与しないため、単位重量当たりの容量をさらに高めることは困難であった。

【0011】

したがって、上記のように理論容量が高い硫黄単体を正極材料として用いることにより高いエネルギー密度を得ることが望まれる。

【0012】

本発明の目的は、硫黄単体を用いることにより高いエネルギー密度を得ることができる正極およびそれを備えた非水電解質二次電池の製造方法を提供すること

である。

【0013】

本発明の他の目的は、硫黄単体を用いることにより高いエネルギー密度を得ることができる正極および非水電解質二次電池を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段および発明の効果】

第1の発明に係る正極の製造方法は、非水電解質に硫黄単体を含む電極を浸漬させた状態で減圧処理することにより非水電解質を電極に含浸させるものである。

【0015】

本発明に係る正極の製造方法によれば、硫黄単体を含む電極に非水電解質を十分に含浸させることができる。それにより、硫黄単体を含む正極を非水電解質二次電池に用いた場合でも、常温で充放電反応を行うことができ、非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0016】

減圧処理時の圧力が28000Pa（大気圧に対して-55cmHg）以下であつてもよい。それにより、硫黄単体を含む電極に非水電解質がさらに十分に含浸することができる。

【0017】

第2の発明に係る正極は、第1の発明に係る製造方法により製造されたものである。

【0018】

本発明に係る正極においては、硫黄単体を含む電極に非水電解質が十分に含浸されているので、非水電解質二次電池に用いた場合でも、常温で充放電反応を行うことができ、非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0019】

第3の発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、非水電解質に硫黄単体を含む電極を浸漬させた状態で減圧処理することにより正極を作製するものである。

【0020】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法によれば、非水電解質が十分に含浸された硫黄単体を含む正極を備えた非水電解質二次電池を製造することができる。それにより、常温で充放電反応を行うことができ、非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0021】

第4の発明に係る非水電解質二次電池は、第2の発明に係る正極と、負極と、融点が60℃以下の室温溶融塩を含む非水電解質とを備えたものである。

【0022】

本発明に係る非水電解質二次電池においては、正極を構成する硫黄単体を含む電極に非水電解質が十分に含浸されているとともに、非水電解質が60℃以下の融点を有する室温溶融塩を含むので、常温で充放電を行うことができ、非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0023】

室温溶融塩は、第4級アンモニウム塩を含んでもよい。

第4級アンモニウム塩は、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{Allyl})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、トリメチルエチルアンモニウム・2,2,2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$)、トリメチルアリルアンモニウム・2,2,2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{Allyl})(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$)、トリメチルプロピルアンモニウム・2,2,2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$)

))、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$) およびトリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$) よりなる群から選択された少なくとも1種を含んでもよい。

【0024】

非水電解質は、環状エーテル、鎖状エーテルおよびフッ素化されたカーボネートよりなる群から選択される1種類以上の溶媒を含んでもよい。

【0025】

環状エーテルは、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキサソ、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオールおよびクラウンエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

【0026】

鎖状エーテルは、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

【0027】

フッ素化されたカーボネートは、トリフルオロプロピレンカーボネートおよびフルオロエチルカーボネートよりなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

【0028】

正極に導電剤が添加されてもよい。それにより、正極の導電性を高めることができる。その結果、充放電特性を向上させることができる。

【0029】

負極は、炭素材料またはケイ素材料を含んでもよい。特に、負極がケイ素材料を含む場合には、より高いエネルギー密度を得ることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態に係る非水電解質二次電池およびその製造方法について説明する。

【0031】

本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、負極、正極および非水電解質により構成される。

【0032】

正極は、硫黄単体、導電剤および結着剤を混合した正極活物質を有する。この正極活物質を有する電極を非水電解質に浸漬させた状態で減圧処理する。減圧処理時の圧力は28000 Pa（大気圧に対して-55 cmHg）以下であることが好ましい。それにより、硫黄単体を含む電極に非水電解質を十分に含浸させることができる。

【0033】

導電剤としては、例えば、導電性の炭素材料等を用いることができる。なお、導電性の炭素材料の添加量が少ないと、正極における導電性を十分に向上させることができない一方、その添加量が多くなり過ぎると、正極における硫黄単体の割合が少なくなって高い容量が得られなくなる。したがって、炭素材料の量は、正極活物質の全体の5～84重量%の範囲とし、好ましくは5～54重量%の範囲とし、より好ましくは5～20重量%の範囲とする。

【0034】

負極としては、例えば、Li（リチウム）を吸蔵および放出可能な黒鉛等の炭素材料、Li 金属、Li 合金等が用いられる。

【0035】

負極として、リチウムを吸蔵したケイ素を用いてもよい。たとえば、表面を電解処理した銅箔等の集電体上に非晶質シリコン薄膜（アモルファスシリコン膜膜）または微結晶シリコン膜を形成する。非晶質シリコンおよび微結晶シリコンが混在した薄膜を用いてもよい。成膜方法としては、スパッタ法、プラズマ CVD 法（化学蒸着法）等を用いることができる。特に、特開 2001-266851 号公報および特開 2002-83594 号公報に提案される容量の大きなケイ素を用いることが好ましい。それにより、高いエネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができる。

【0036】

なお、本実施の形態に係る非水電解質二次電池においては、充放電反応に関与するリチウムを上記の正極と負極とのいずれかに保持させるようにする。

【0037】

非水電解質としては、融点が 60℃以下の室温熔融塩およびリチウム塩を含む非水電解質を用いることができる。室温熔融塩は、イオンのみからなる液体であり、蒸気圧がなく難燃性であるため、過充電等の異常な操作時においても分解したり、燃えたりすることがなく、保護回路等を設けることなく安全に使用することができる。

【0038】

室温熔融塩は、広い温度範囲で液体であることが必要であり、一般には、-20℃～60℃の範囲で液体であれば使用することができる。また、室温熔融塩の導電率は 10^{-4} S/cm 以上であることが望ましい。

【0039】

なお、室温熔融塩にリチウム塩を加えた場合、その融点は 2 種の塩単独の融点より低下すると考えられ、これらは液体状態で保たれる。

【0040】

【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 2 】

出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 8 2 4

$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート ($(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{BF}_4^-$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ペンタフルオロボレート ($(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{PF}_6^-$) 等から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0043】

上記の室温溶融塩として用いる第4級アンモニウム塩の他に、第4級アンモニウム塩であるテトラメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$)、テトラメチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$)、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$)、テトラエチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$) 等から選択される1種以上を含む非水電解質を用いても同様の効果が得られると考えられる。

【0044】

なお、上記の非水電解質は、室温溶融塩の他に、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ化カーボネート等の有機溶媒を含んでいてもよい。

【0045】

環状エーテルとしては、1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0046】

鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテ

ル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラエチレングリコールジメチルエーテル等から選択される少なくとも1種を用いることができる。フッ素化されたカーボネートとしては、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0047】

非水電解質に加えるリチウム塩としては、一般の非水電解質二次電池において電解質として使用されているものを用いることができる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{COCF}_3)$ 、 LiAsF_6 等から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0048】

本実施の形態に係る非水電解質二次電池においては、上記のように正極に硫黄単体をそのまま使用することにより、有機ジスルフィド化合物を用いる場合よりも、さらに単位重量当たりの容量を高めることができる。また、正極活物質を有する電極を非水電解質に浸漬させた状態で減圧処理することにより、硫黄単体を含む電極に非水電解質を十分に含浸させることができる。それにより、硫黄単体を含む正極を非水電解質二次電池に用いた場合でも、常温で充放電反応を行うことができ、非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池においては、正極に硫黄単体を用いた場合においても、室温で充放電が適切に行われ、非常に高いエネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることを実施例を挙げて明らかにする。なお、本発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その

要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0050】

以下に説明する実施例および比較例では、図1に示す試験セルを作製し、硫黄材料を含む正極の評価を行った。

【0051】

図1に示すように、試験セル容器10内に非水電解質14が注入され、非水電解質14内に作用極11、対極12および参照極13が浸漬される。

【0052】

(比較例)

正極として、純度99%の粉末の硫黄単体を75重量%、導電剤としてケッチェンブラックを20重量%、結着剤としてスチレンブタジエンラバーを4重量%、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを1重量%の割合で混合し、水を加え、さらに乳鉢で混合しスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法で電解アルミニウム箔上に塗布し、2cm×2cmに切ったものを電極とし50℃で真空乾燥して、正極を作製した。

【0053】

非水電解質として、1,3-ジオキソランと室温熔融塩であるトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)とを10:90の体積比で混合したものに、リチウム塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.5mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。

【0054】

そして、図1に示すように、試験セル容器10内に上記の非水電解質14を注液させるとともに、正極を作用極11として使用する一方、対極12となる負極と、参照極13とにそれぞれリチウム金属を用いて、比較例の試験セルを作製した。

【0055】

比較例の試験セルにおいて、放電電流0.05mA/cm²で放電終止電位1.5V(vs. Li/Li⁺)まで放電を行った後、充電電流0.05mA/cm²

m^2 で充電終止電位 2.8 V (vs. Li/Li^+) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を図 2 に示した。

【0056】

なお、放電時における電位と硫黄 1 g 当たりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で表し、充電時における電位と硫黄 1 g 当たりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で表した。

【0057】

初期の放電容量密度は 144 mAh/g であり、充電容量密度は 130 mAh/g であり、硫黄が可逆的に充放電することがわかった。

【0058】

(実施例)

実施例の試験セルは、比較例の試験セルと同様にして作製した。そして、正極が含液しやすいように試験セル容器 10 内を 30 分間、 28000 Pa (大気圧に対して -55 cmHg) の気圧に保った。

【0059】

実施例の試験セルにおいて、放電電流 0.05 mA/cm^2 で放電終止電位 1.5 V (vs. Li/Li^+) まで放電を行った後、充電電流 0.05 mA/cm^2 で充電終止電位 2.8 V (vs. Li/Li^+) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を図 3 に示した。

【0060】

なお、放電時における電位と硫黄 1 g 当たりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で表し、充電時における電位と硫黄 1 g 当たりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で表した。

【0061】

初期の放電容量密度は 263 mAh/g であり、充電容量密度は 243 mAh/g であり、硫黄が可逆的に充放電することがわかった。また、電極への非水電解質の含液作業を行わなかった比較例と比べて、含液作業を行った実施例では、放電容量密度および充電容量密度とも大きくなった。その結果、含液作業を行うことにより、電極への非水電解質の含浸が行われ、より大きな充放電容量密度が

得られることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例および比較例において作製した試験セルの概略説明図である。

【図 2】

比較例の試験セルの初期の充放電特性の測定結果を示す図である。

【図 3】

実施例の試験セルの初期の充放電特性の測定結果を示す図である。

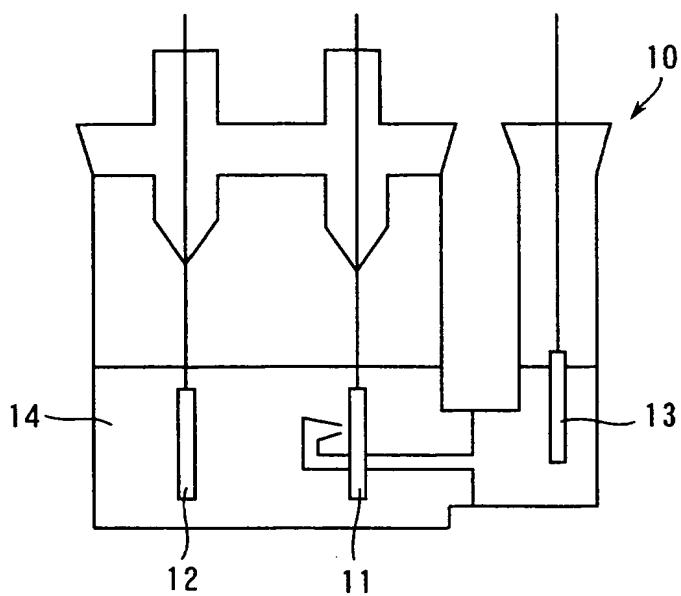
【符号の説明】

- 1 0 試験セル容器
- 1 1 作用極
- 1 2 対極
- 1 3 参照極
- 1 4 非水電解質

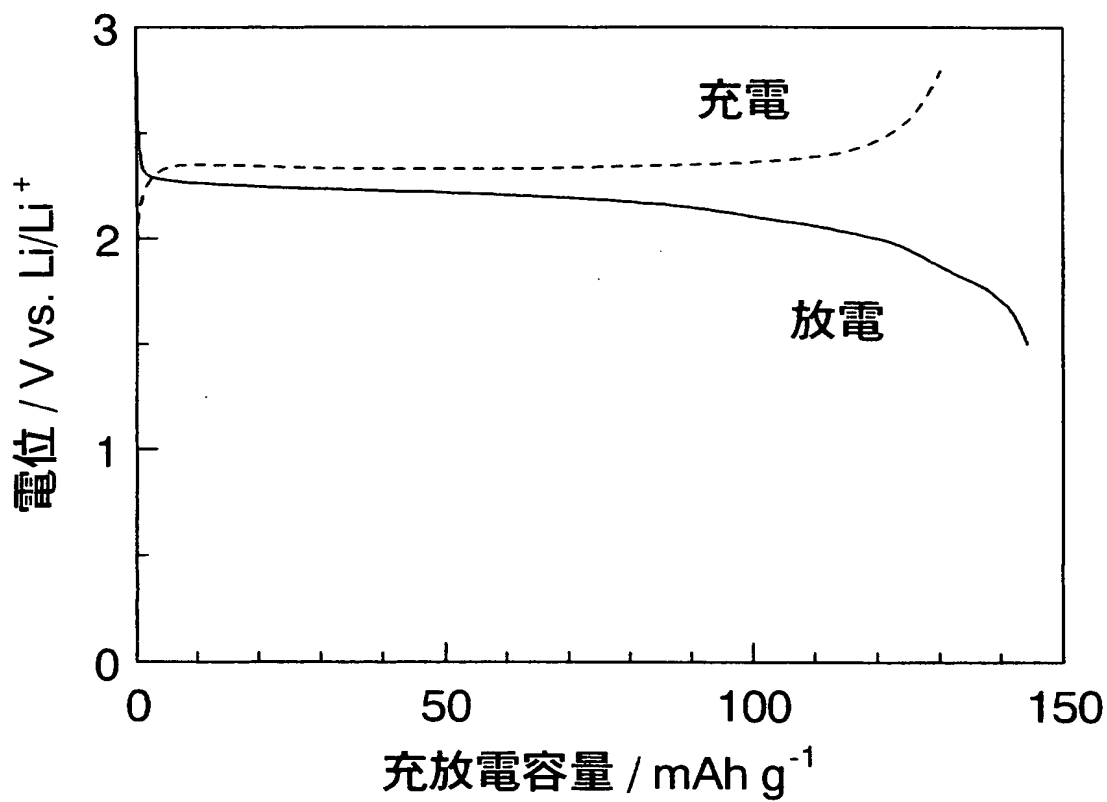
【書類名】

図面

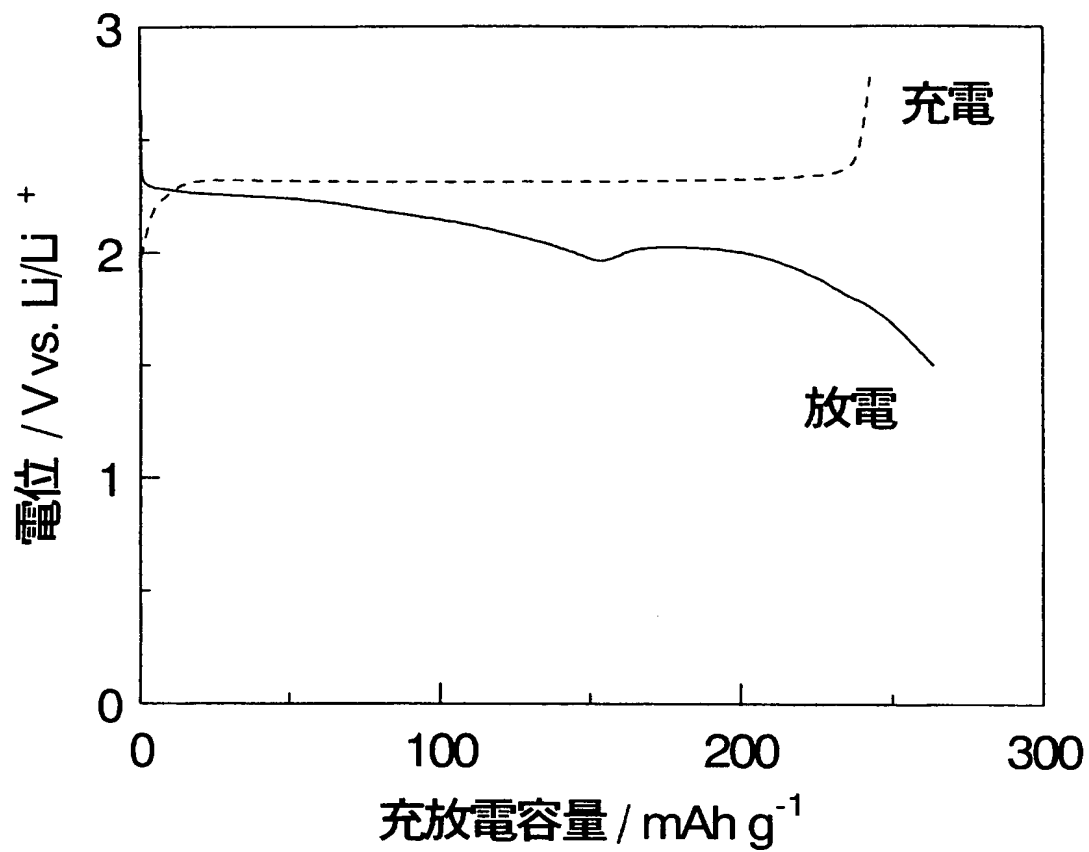
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄を用いることにより高いエネルギー密度を得ることができる正極およびそれを備えた非水電解質二次電池の製造方法を提供することである。

【解決手段】 非水電解質二次電池は、負極、正極および非水電解質により構成される。正極は、硫黄単体、導電剤および結着剤を混合した正極活物質を有する。正極活物質を有する電極を非水電解質に浸漬させた状態で減圧処理する。減圧処理時の圧力は 2 8 0 0 0 P a （大気圧に対して - 5 5 c m H g ） 以下であることが好ましい。非水電解質としては、融点が 6 0 ℃ 以下の室温溶融塩およびリチウム塩を含む非水電解質を用いることができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 1 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社